

## METHOD FOR SELECTIVE ELECTROLESS PLATING

**Publication number:** JP6029246 (A)

**Publication date:** 1994-02-04

**Inventor(s):** UIRIAMU JIYOSEFU KOTO; JIYON EDOWAADO KURONIN; HAWAADO SUMISU RANDEISU

**Applicant(s):** IBM

**Classification:**

- international: H01L21/288; C23C18/31; H01L21/02; C23C18/31; (IPC1-7): H01L21/288

- European:

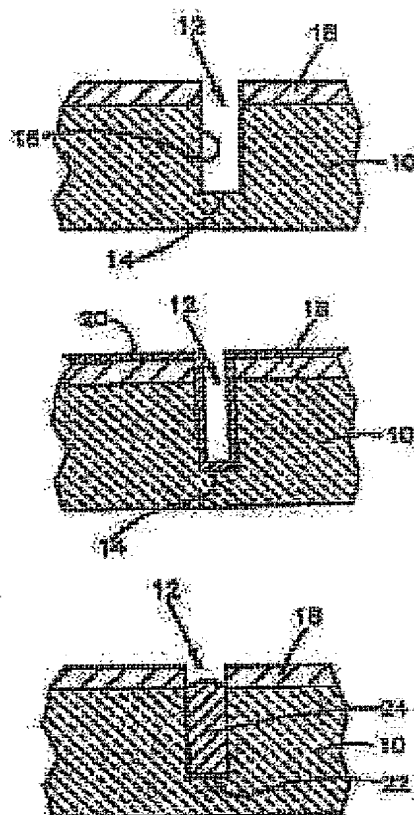
**Application number:** JP19910275490 19911023

**Priority number(s):** US19910650316 19910204

### Abstract of JP 6029246 (A)

**PURPOSE:** To execute electroless plating on metal in a comparatively deep and narrow trench in a substrate by bringing a composition, having molecular structure containing a part which contains a metal and a connection part connected to the substrate and forms a substance layer, containing metal into contact with the dielectric substrate and executing electroless plating on metal on the formed layer of the part containing the metal.

**CONSTITUTION:** A base wall 14 where silicon dioxide which forms the end wall of a trench 12 is exposed, a sidewall 16 coated with positive photoresist 20 which is not etched and the substrate coated with negative photoresist 18 are brought into contact with a specified species substance. The first connection part of the species substance is selectively connected to the base wall 14 of silicon dioxide. When one part of species substance is a part containing a metal and the connection part is connected to the base wall 14 of silicon dioxide, a surface-containing metal, which exhibits a catalytic operation with respect electroless plating. A species layer 22 is used on the base wall and the catalytic operation of electroless plating is executed. Then, copper is deposited by electroless plating. Thus, electroless plating is executed on a metal in a narrow and deep trench.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-29246

(43) 公開日 平成6年(1994)2月4日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 L 21/288

識別記号

庁内整理番号

M 9055-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 有 請求項の数18(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平3-275490

(22) 出願日 平成3年(1991)10月23日

(31) 優先権主張番号 650316

(32) 優先日 1991年2月4日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390009531

インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレイション

INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION

アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州アーモンク (番地なし)

(72) 発明者 ウィリアム・ジョセフ・コート

アメリカ合衆国12570、ニューヨーク州ボークアーク、ボックス 511

(74) 代理人 弁理士 頼宮 孝一 (外1名)

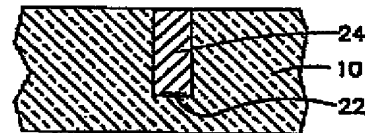
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 選択的な無電解メッキの方法

(57) 【要約】

【目的】 誘電体基板内の比較的深く且つ狭いトレンチ中に金属を無電解メッキする技術を提供することを目的とする。

【構成】 誘電体基板内の選択された領域に無電解メッキをするための方法に用いられる組成物及び方法。基板は、基板に結合する接着部分と無電解メッキに対する触媒として作用する金属含有部分とを有する組成物と接触する。組成物は無電解メッキがなされる、基板上の露出した表面に接触する。そして組成物はその露出した部分と結合する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 誘電体基板上に金属を無電解メッキをする方法であって、

(a)誘電体基板を用意し

(b)金属含有部分と前記基板へ結合して金属含有物質の層を形成する結合部分とを含む分子構造を有する組成物を、前記基板と接触させ、金属含有部分は、前記基板へ結合した前記物質の層の表面を形成するものであり、

(c)その後、形成された金属含有部分の層上に金属を無電解メッキする、  
各工程から成る前記方法。

【請求項2】 前記金属含有部分が金属錯体であり、且つ無電解メッキをする前に前記錯体が金属に還元される、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記金属錯体がパラジウム錯体である、請求項2に記載の方法。

【請求項4】 前記パラジウム錯体が塩化パラジウムである、請求項3に記載の方法。

【請求項5】 前記基板が二酸化珪素であり、且つ前記結合部分が前記二酸化珪素に化学的に結合する珪素錯体を含有するものである、請求項1に記載の方法。

【請求項6】 前記基板のうち選択された領域が、結合部分には結合しない非結合性物質によってマスクされ、マスクされた領域が、前記組成物と接触したときに、前記組成物を受容しないものである、請求項1に記載の方法。

【請求項7】 誘電体基板中の開口部に金属を無電解メッキする方法であって、

(a)底壁及び側壁を有する前記基板中に開口部を形成し、

(b)金属部分を有する層を前記底壁上に選択的に被覆させ、そして前記側壁には金属部分を有する前記層が存在せず、

(c)その後、前記層上に金属を無電解メッキし、

(d)無電解メッキは、前記底壁から開始し、前記側壁からは開始するものではない、  
ことから成る前記方法。

【請求項8】 金属部分を有する金属層が、前記基板へ結合する結合部分と、前記結合部分へ結合する金属部分とを有する物質を施すことによって形成され、そして側壁には、前記結合部分に結合しない塗布物質が塗布されている、請求項7に記載の方法。

【請求項9】 金属層が、前記結合部分及び前記金属を含有する部分から形成された物質を、基板と接触させることによって形成される、請求項8に記載の方法。

【請求項10】 メッキが完了する前に、前記側壁に被覆された前記物質が除去される、請求項8に記載の方法。

【請求項11】 少なくともメッキ工程の一部の間、前

記側壁に被覆された前記物質が、定位置に残っている、請求項8に記載の方法。

【請求項12】 底壁への前記結合が、化学結合である、請求項8に記載の方法。

【請求項13】 底壁へ結合する前記種物質の部分の一部が水酸化珪素であり、且つ基板がシリカである、請求項12に記載の方法。

【請求項14】 前記金属含有部分の前記金属がパラジウムである、請求項8に記載の方法。

【請求項15】 前記結合部分が、トリエトキシシランである、請求項12に記載の方法。

【請求項16】 前記結合部分が、アミノトリエトキシシランである、請求項15に記載の方法。

【請求項17】 前記金属含有部分中の金属がパラジウムである、請求項16に記載の方法。

【請求項18】 金属含有部分が二塩化パラジウムである、請求項17に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、無電解メッキに関するものである。更に詳しくは、二酸化珪素のような誘電体物質中に形成された溝(以下「トレンチ(trench)」ともいう)や経路(以下「パイア(via)」ともいう)に導体を無電解メッキするのに特に適した無電解メッキに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 半導体チップ及びそのチップを取り付けるために用いられる種々の誘電体基板を製造する場合には、導線を配線することが必要である。そのような導線は、取り付け用基板及びチップの表面のみならず、基板のパイア又は他の導体のトレンチ若しくは他の種類の開口部にまで配線される。

【0003】 無電解メッキの技術は、ICチップ及び基板の上部及び内部に種々の導線及びパイアを形成するためのかなり一般的な方法として発達してきた。従来の無電解メッキ技術では、あるタイプの導電層又は触媒層が形成される。該層は、導電性領域上又は触媒領域上へのメッキ液からの金属のメッキを可能とし、又はメッキ反応を鋭敏にする。その結果導線又は電気的接続部が形成される。当該技術分野では、種々の無電解メッキの方法が公知である。本来的に無電解メッキができないような物質の表面に、無電解メッキを可能ならしめるための一般的な一つの方法は、パラジウムのような触媒作用を有する種層を、そのような物質の表面上に形成し、該層を無電解メッキのための触媒層として用いる方法である。

【0004】 無電解メッキを行う場合には、特定の部分又は領域にのみ選択的にメッキを行い、かつその他の部分又は領域はメッキされないことが望ましい。この種のメッキ方法の態様として、上記の二酸化珪素のような誘電体物質中に形成されたトレンチ又はパイア内をメッキ

する必要がある。誘電体物質は本来的に無電解メッキで  
 できるものではないため、無電解メッキを可能ならしめる  
 ために、触媒層を設ける必要がある。無電解メッキを行  
 うための種層によって触媒作用を付与された誘電体物質  
 中のトレンチ又はパイアに無電解メッキをする際に生ず  
 る一つの問題は、トレンチ又はパイア内をメッキすべき  
 物質で完全に充填できないことである。すなわちメッキ  
 物質である金属が、トレンチ又はパイア内を完全に充填  
 せずに、実際には得られた製品には水蒸気をトラップし  
 た気孔（以下「ボイド(void)」ともいう）が存在するの  
 である。ボイドが発生すると抵抗がかなり増加したり、  
 或いは更に悪い場合には、穴が実際に開くことがある。  
 このメッキ物質が不均一に充填される原因の少なくとも  
 一部は、トレンチ又はパイア内に無電解メッキを行う従  
 来の方法に由来する。かかる従来の方法では、トレンチ  
 又はパイアの底面又は側面の双方には、無電解メッキを  
 行わしめるための物質が種物質として存在しているか又  
 はメッキ反応に対して鋭敏になっている。このような場  
 合にはメッキが底面から開始するのみならず、同時に側  
 面からも開始してしまう。トレンチ又はパイアが比較的  
 深く且つ狭い場合には、側面に実際にメッキされた物質  
 が「橋かけ」（以下「ブリッジオーバー(bridge over)」  
 ともいう）することがある。メッキ物質が完全に充填さ  
 れる前にブリッジオーバーが起こるとボイドが生ずるの  
 である。

【0005】選択的に無電解メッキを行う例としては、  
 American Telegraph & Telephone社の米国特許第4,692,  
 349号がある。この技術では、基板上に誘電体物質に無  
 電解メッキを行う技術について開示する。しかしなが  
 ら、この場合の基板は導体である硅化物である。そのた  
 め優先的にメッキが行われ、しかも触媒作用を付与した  
 りメッキ反応に対して鋭敏にしたりすることは不要であ  
 る。そして側面からのメッキは行われない。

【0006】同様に、1986年の11月にJournal of Elect  
 rochemical Societyに掲載された“The Characterizatio  
 n of Via Filling Technology with Electroless Plati  
 ng”と題するHaradaらの論文には、アルミニウム金属基  
 板上の誘電体リン酸スバンガラスの側壁に無電解メッキ  
 する技術が開示されている。このアルミニウム基板は、  
 無電解メッキを受容し得る表面を本来的に有する。

【0007】米国電気化学協会(ECS)1987年秋のアブス  
 トラクトに掲載されている“A Planarized Metalization  
 Process Using Selective Electroless Deposition in S  
 pun on Glass”と題する論文は、誘電体物質中に形成さ  
 れた無電解メッキについて開示している。しかしこの論  
 文では、側面及び底面又は端面の双方を活性化する技術  
 を含むので、全ての表面からメッキが起こってしまう。  
 この技術は、浅いトレンチを無電解メッキする場合には  
 適しているが、比較的深く且つ狭いトレンチを無電解メ  
 ッキをする場合にはブリッジオーバーが起こってしまう

という欠点がある。

【0008】RCA社の米国特許第3,672,925号は、フォト  
 レジストを含む誘電体基板上をメッキする技術について  
 開示している。誘電体基板は、好ましくは塩化スズで触  
 媒作用を付与される。塩化スズは加熱されて基板表面が  
 メッキ反応に対して鋭敏になる。該表面は塩化パラジウ  
 ムで活性化され、次いで電気メッキされる。そしてフォ  
 トレジストが除去される。これはメッキ反応に対して鋭  
 敏にせしめる物質の反応を必要とする付加的な工程であ  
 る。そして、側壁へのメッキが問題となるような、誘電  
 体中に形成されたトレンチへの用途については開示して  
 いない。

【0009】本特許出願人の特許である米国特許第4,57  
 4,095号は、基板とパラジウム化合物の蒸気とを接触さ  
 せ、その後、パラジウム化合物に選択的に照射し、基板  
 中にパラジウム化合物の種を形成させるような選択的メ  
 ッキのプロセスについて開示している。次いで、活性化  
 されたパラジウム金属上に銅を無電解めっきする。この  
 プロセスでは、パラジウム化合物のプランケット被覆及  
 び選択的な活性化が必要とされる。この特許には、比較  
 的深く且つ狭いトレンチを有する誘電体基板に対して、  
 どの様にこのプロセスを行うのか、或いはどのような作用  
 によって行われるのかが示されていない。

【0010】MacDermid Inc.の米国特許4,782,007号  
 は、誘電体基板にパターンが形成された金属化プリント  
 回路の製造方法を開示する。基板の表面にはアルカリ溶  
 解性メッキレジストのパターンを形成し、その後、基板  
 全体に前駆物質又はメッキ種を被覆する。次いで、レジ  
 ストが除去されパターン中の所望の部分のみが残る。そ  
 して、その部分が無電解メッキされる。この特許には、  
 選択的に析出される物質については示されておらず、ま  
 た誘電体基板中の比較的深く且つ狭いトレンチ内使用す  
 る物質については示されていない。

【0011】米国特許第3,937,857号は、プラスチック  
 基板とリガンド及びパラジウム部分を含有する物質とを  
 接触させて単分子層を形成し、次いで、被覆された表面  
 を加熱して、パラジウム部分をパラジウム金属に還元  
 し、無電解メッキ用の触媒作用を有する表面を形成する  
 方法について開示する。この特許には、幅の狭い端壁に  
 選択的な触媒作用を付与することについての示唆はない。

【0012】米国特許第4,107,079号は、シランカップ  
 リング剤を珪素基板に結合させ、且つ該カップリング剤  
 を金属含有部分と結合させる方法を教示する。この特許  
 には、選択的結合としての電解メッキ又は深く且つ狭い  
 トレンチ内の使用については示唆されていない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】上記問題点み鑑み、本  
 発明は誘電体基板内の比較的深く且つ狭いトレンチ中に  
 金属を無電解メッキする技術を提供することを目的とす

る。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決すべく、本発明は誘電体基板上に金属を無電解メッキをする方法であって、(a)誘電体基板を用意し(b)金属含有部分と前記基板へ結合して金属含有物質の層を形成する結合部分とを含む分子構造を有する組成物を、前記基板と接触させ、金属含有部分は、前記基板へ結合した前記物質の層の表面を形成するものであり、(c)その後、形成された金属含有部分の層上に金属を無電解メッキする、各工程から成るものである。

【0015】本発明によって誘電体基板に金属を無電解メッキする技術が提供される。基板上には組成物が形成される。該組成物は金属含有部分及び基板に結合する結合部分を含む分子構造を有する。該結合部分は基板に結合し、基板と結合した金属含有物質の層を形成する。本発明の一態様として、該物質は誘電体基板中に形成されたトレンチの末端表面または底表面に対して選択的に結合するが、側面に対しては結合しない。これは一の試薬を用いる一工程または第一の試薬が基板に結合し、その後、第一の試薬が金属部分を含む第二の試薬に結合する二工程によって完成される。その後、金属が物質上に無電解メッキされ、金属の表面を形成する。

【0016】図1～図8は、二酸化珪素中の比較的狭く且つ深いトレンチ内に金属を無電解メッキするための、本発明に従った工程の順序を模式的に示したものである。

【0017】これらの図には、二酸化珪素の基板中に形成された比較的狭く且つ深いトレンチ内に、銅又は他の金属を無電解メッキするために用いられる様々な工程が示されている。本発明は、二酸化珪素の基板中に形成された狭く且つ深いトレンチをメッキすること以外に用途にも、広く適用することができるものである。しかしながら本発明の無電解メッキは、ブリッジオーバーが発生することを防止するのに特に適している。ブリッジオーバーは、トレンチ内にメッキされた物質中に、蒸気のポケット及びその他のボイド又は開口部が生じる原因となるものである。ブリッジオーバーの発生を無くすことで、トレンチ内は固体の連続的な導電性物質で満たされる。

【0018】図1には、比較的狭く且つ深いトレンチ12が形成されている二酸化珪素の基板10が示されている。トレンチ12は、底壁14及び側壁16を有する。このトレンチ12は、如何なる方法によっても形成し得る。特に、トレンチ12の形成には標準的なフォトリソグラフィ及び乾式又は湿式エッチング法を利用することが好ましい。そのような方法においては、基板10の表面全体にネガ型フォトリソグラフィ18が施される。ネガ型フォトリソグラフィ18は、化学的な光線の照射によってイメージワイズに露光され、そして現像されることによって、

トレンチが形成されるべき場所に開口部を形成する。このような技術は当該分野においては公知である。フォトリソグラフィは、基板10中にトレンチを形成するための反応性イオンエッチング法(Reactive Ion Etching: RIE法)におけるフォトリソグラフィとして作用する。基板10中にトレンチを形成するための従来の方法は、以下の通りである。Applied Material Corp.製のエッチング装置AME5000を用いてエッチングに用いる。画像を有するネガ型フォトリソグラフィをマスクとして用いてエッチングを行う。エッチングの条件は、圧力80ミリトル、80ガウスの磁場で高周波出力が625ワットである。ガスは、100SCCMの $\text{CHF}_3$ 及び10SCCMの $\text{O}_2$ である。

【0019】図1に示すようにトレンチ12を形成した後に、レジストが被覆された基板の上に被覆物質20を非常に薄く施す。該被覆物質は、ポジ型フォトリソグラフィであることが好ましい。これに適したポジ型フォトリソグラフィ及びその被覆方法は、"Lithographic Process Using Vapor Deposited Polysilanes"と題する1989年2月15日出願の米国特許出願第311,326号に記載されている。

【0020】基板全体にポジ型フォトリソグラフィ20の薄い被覆物を被覆した後に、被覆された基板の表面を酸素RIE法によってブランケットエッチングする。ここでもApplied Material Corp.製のエッチング装置AME5000を用いてエッチングに用いる。エッチングの条件は、圧力10ミリトル、25ガウスの磁場で高周波出力が500ワットである。ガスは、30SCCMの $\text{O}_2$ である。このブランケット酸素RIE法によって、ネガ型フォトリソグラフィ18を被覆するポジ型フォトリソグラフィ20を除去し、またトレンチの底壁14を被覆するポジ型フォトリソグラフィ20をも除去する。かかるエッチングはポジ型フォトリソグラフィ20にのみ特異的なものではないため、ある程度のネガ型フォトリソグラフィ18も除去される。しかしながら、エッチングは基板10の表面からネガ型フォトリソグラフィ18が完全に除去される前に終了する。更に、このRIE法は異方性を有するので、トレンチ側壁16の被覆物質20は除去されない。その結果、図3に示すように、基板は、トレンチ12の端壁をなす二酸化珪素が露出した底壁14、エッチングされていないポジ型フォトリソグラフィ20で被覆された側壁16およびネガ型フォトリソグラフィ18で被覆された基板表面から構成される。

【0021】工程上この段階において、基板には異なる三種類の露出された表面が存在する。第一の露出された表面は、二酸化珪素の底壁14である。第二の露出された表面は、ポジ型フォトリソグラフィ20であって、該ポジ型フォトリソグラフィ20は、トレンチの側壁16およびネガ型フォトリソグラフィ18の側壁の一部を被覆している。第三の露出された表面はネガ型フォトリソグラフィ18である。

7

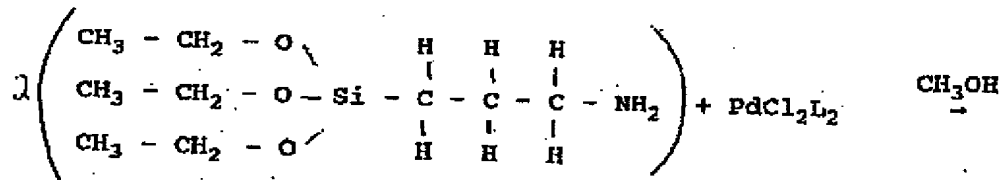
8

【0022】全体が被覆された基板は、その後”種”物質と接触する。該物質は無電解メッキに対する触媒作用を有するものであるが、二酸化珪素の表面にのみ選択的に付着するものである。この”種”物質は、少なくとも二部分から成る分子構造を有する。分子の第一の部分は結合部分である。該結合部分は二酸化珪素の底壁14に選択的に結合するが、レジスト18及び20には結合しない。もう一方の部分は金属含有部分である。該金属含有部分は、結合部分が二酸化珪素の底壁14と結合すると、無電解メッキに対する触媒作用を有する露出した金属表面または金属含有表面をもたらす。

【0023】二酸化珪素の基板に結合させる組成物の場合には、結合部分は二酸化珪素の表面に結合し得るものでなければならない。この場合、該結合部分は通常の加水分解を受ける。そのような部分は種々のトリエトキシシラン類を含むものである。金属含有部分は、無電解メ\*

\* ッキ反応に対する触媒作用を有していなければならない。これに適した部分の一つは、パラジウムである。これら双方の部分を含む組成物は、二種類の試薬の反応生成物として得られる。それぞれの試薬は、二つの部分のうちの一つを含む。結合部分を形成するための試薬は、好ましくはγアミノプロピルトリエトキシシランである。かかる試薬は、ユニオンカーバイド社よりA1100として販売されている。金属含有部分を形成するための試薬は、好ましくはビス-ベンゾニトリル・ジクロロ・パラジウム及びビス-アセトニトリル・ジクロロ・パラジウムの二つである。これら二つの試薬は、マサチューセッツ州BeverlyのAlpha Inorganic Companyから販売されている。これら二つの二塩化パラジウムの何れかとトリエトキシシランとの反応によって、所望の組成物が得られる。この反応は、以下の反応式によって表される：

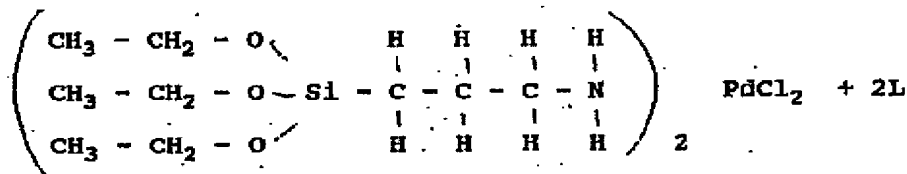
【0024】



【0025】ここでL<sub>2</sub>は、ビス-ベンゾニトリル及びビス-アセトニトリルから成る群から選択される配位子で※

※ある：

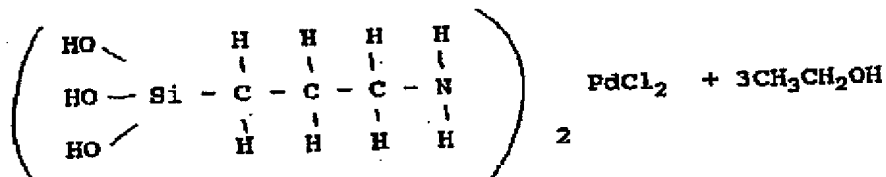
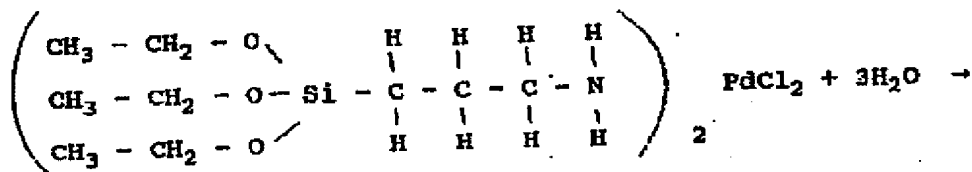
【0026】



【0027】この組成物が水溶液の形で供される場合には、トリエトキシシラン部分は加水分解される：

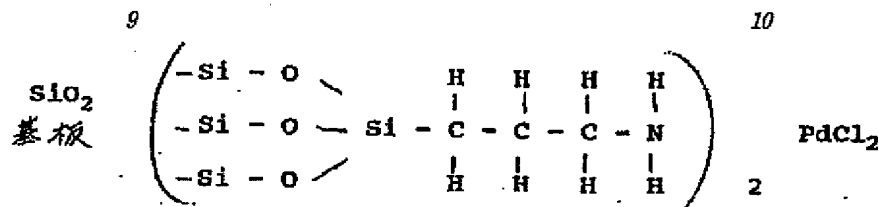
★【0028】

★



【0029】加水分解された化合物は、二酸化珪素の基板の表面と反応して以下になる：

【0030】



【0031】メタノールのような適当な溶媒で洗浄すると、組成物は、二酸化珪素の基板にのみ結合するが、フォトレジスト物質18及び20には結合しない。その結果、トレンチの底面には、無電解メッキのための表面と

【0032】本発明の好ましい態様としては、シラン含有試薬と金属含有試薬とは、基板に接触する前に反応し、両部分を含む一の試薬となる。しかしながら次のような反応でもよい。すなわち、まず適当なトリエトキシシランを基板と接触させ、二酸化珪素の端壁と選択的な結合を生じさせる。次いでパラジウム化合物を基板と接触させ、上述の反応によってシランとの反応を起こさせる。これによって、現場で金属層を形成することができる。しかしながら、金属層を一段工程で形成する方法に

【0033】場合によっては、塩素との結合を介してパラジウム上に直接メッキすることも可能なことがある。しかしながら、もし所望ならばメッキする前に、パラジウムを金属パラジウムに還元し、表面に付着させることができる。これは、種々の方法によって行うことができる。例えば、水素ガス中で温度約400℃に加熱して行う。

【0034】上述の特定の組成物及び該組成物を得るために反応させる上述の特定の試薬は例示的なものであることに留意すべきである。そして適当な試薬を用いることによって得られる他の組成物もまた用いることが可能である。但し、組成物には基板に結合する部分と、金属含有部分とが含まれていなければならない、且つ試薬の反応によってそのような組成物が生成されなければならない。該金属含有部分は、析出した状態又は転化した状態のいずれかにおいて無電解メッキに対する触媒作用を有するか、又は無電解メッキを受け入れるものである。例えば、パラジウム(Pd)化合物と同様に、白金(Pt)やロジウム(Rh)を含有する化合物を用いて金属部分に供することができる。

【0035】また、二酸化珪素及び酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の双方と優れた化学結合を形成するトリエトキシシランを用いることが好ましいが、他のカップリング剤を用いることもできる。なお、酸化アルミニウムも、シランを用いた場合の基板として使用することができるものである。

【0036】この処理によって得られる構造は、銅又は他の金属を無電解メッキするのに適したものである。か

かる構造を図4に示す。

【0037】メッキ反応に対して鋭敏になっているか又は触媒作用を有する底壁膜22が形成された後、側壁16面上に残っているポジ型フォトレジスト20は、その場に残してもよいし、又は除去してもよい。側壁16面上に残っているポジ型フォトレジスト20を除去するかどうかは種々の要因によって決定される。メッキ後の最終生成物が、側壁16面上に残っている有機物の側壁物質20を受容し得るものであり、且つ同時に基板の表面に残っているネガ型フォトレジスト18を受容し得るものであれば、メッキを工程上この時点で行うことができる。しかし通常は、側壁物質20は除去されなければならない。Nメチルピロリドンのような物質を用いた湿式エッチングによって、露光されていないレジスト物質20を除去することができる。

【0038】レジスト物質20をこの時点で除去するか、又は後の時点で除去するかを決定する際には、本発明の触媒サイトとは異なる、無電解メッキを開始させてしまう異質の触媒サイト又は不要な触媒サイトが基板上に存在するかが重要な要因になると考えられる。該触媒サイトは通常ほとんど存在しないが、ある種の基板では存在することがある。その結果、トレンチの底壁からメッキし始めた場合には、これらの異質の触媒サイトが不要なブリッジオーバーを引き起こすことがある。そのような異質の触媒サイトが存在しないか、又は反応に関与しない場合には、無電解メッキをする前にレジスト物質20を除去することができる。これらの異質の触媒サイトが存在しないか、又は反応に関与しないとすれば、レジスト物質20はこの時点で除去され、その結果図5に示す構造となる。

【0039】図6に示すように、底壁上の「種層」22を用いて無電解メッキの触媒作用を行わせ、無電解で銅を析出させる。このメッキ工程によってトレンチ12内に銅24のプラグ又は固形の充填物が形成される。銅以外の他の金属をメッキすることも勿論可能である。無電解メッキはAMP corpの米国特許第3,937,857号に記載されているような当該分野における如何なる従来技術によっても実施することができる。銅24がトレンチ12の上部に達するまで、無電解メッキは続行される。この構造を図6に示す。無電解メッキは底壁から上部に向かって進行し、二酸化珪素の基板10にまで達する。しかし、側壁の内部方向へは進行しない。そして、ボイドや水蒸気のトラップ又は物質のブリッジオーバーが全くない状態でトレンチ内が完全に充填され、必要な電気導電

度が確保される。

【0040】次いで、ネガ型フォトリソを除去する。この操作は、AME5000を用いたアッシング(ashing)によって行われる。かかるアッシングエッチングは等方向性を有しており、圧力300ミリトル、80ガウスの磁場で高周波出力500ワットの条件下で行われる。ガスは90SCCMの $O_2$ である。かかる操作の結果、図7に示す構造が得られる。

【0041】上面を滑らかにしたい場合には、いくつかの方法によって基板全体を平滑化処理することができる。例えば、米国特許第4,671,851号に記載されているような化学機械的研磨法を用いることができる。研磨後の最終製品を図8に示す。しかしこの段階は付加的なものであり、どのような最終製品を得たいかによって異なる。

【0042】上述したように、本発明の工程には種々の異なるバリエーションや変形操作がある。変形操作の一つは、上述の通りである。つまり、レジスト物質20を側壁にそのまま残して異種の触媒サイトが存在しないようにし、次いでメッキが完全に終了した後に又はその途中、開口部中の該レジスト物質を除去するという操作である。この場合には、図4に示すように種層を形成した後、無電解メッキを開始する。無電解メッキは、メッキ物質がトレンチのほぼ上端に達するまで行われる。レジスト物質20は、上述の湿式エッチング液(NMP)によって除去される。そして、更に無電解メッキは既にメッキした金属22の周囲の空隙部を埋めつくすまで続行される。無電解メッキの工程は、ネガ型フォトリソ18のアッシングによって終了し、もし必要であれば化学機械的研磨も行う。

【0043】薄いコーティングをする場合には、ポジ型フォトリソ20を使用することが好ましいが、ポリバラキシレンのような他の物質を使用することもできる。ポリバラキシレンを用いても異方向的RIE法エッチングを行うことができる。勿論他の物質も使用することができる。その場合には、そのような物質は端壁上に被覆された物質を受容しないものであるか、又は受容す

るとしても湿式エッチングのような方法で選択的に除去し得るものでなければならない。

【0044】また、基板上にパターンを形成するのにネガ型フォトリソを使用する必要はなく、如何なる方法又は物質を使用してでも十分にパターンを形成することができる。そのような方法又は物質は、異種の組成物から成る露出した表面を提供し、これによって触媒作用を有する物質を選択的に被覆することが可能となる。

【0045】更に前述の方法は、二酸化珪素の基板上の狭く且つ深いトレンチ内を処理するのに特に適している。しかしこの方法は、そのような場合に限られず、好ましい形態で基板と選択的に結合する種物質を有している如何なる誘電体基板に対しても使用可能なものである。

【0046】以上の通り、本発明の種々の具体例を挙げ本発明を説明したが、特許請求の範囲に記載した発明の範囲内において実施態様を変形することは勿論可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】

【図2】

【図3】

【図4】

【図5】

【図6】

【図7】

【図8】図1から図8は、二酸化珪素基板内の比較的深く且つ狭いトレンチ中に金属を無電解メッキするための本発明の方法を段階的に示した模式図である。

#### 【符号の説明】

10 基板

12 トレンチ

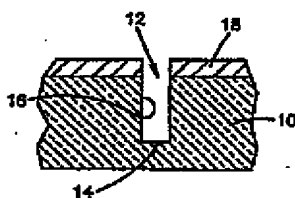
14 底壁

16 側壁

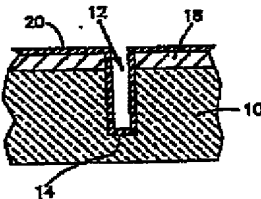
18 ネガ型フォトリソ

20 被覆物質

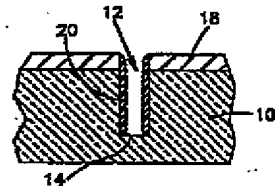
【図1】



【図2】

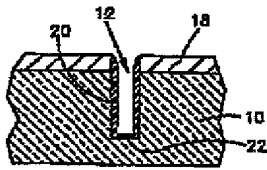


【図3】

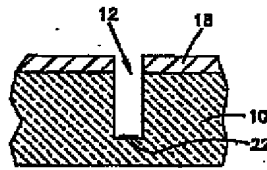




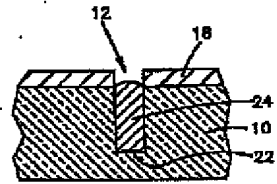
【図4】



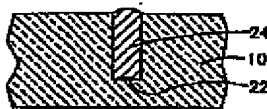
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 ジョン・エドワード・クロニン  
アメリカ合衆国05468、バーモント州 ミ  
ルトン、ボックス 3254

(72)発明者 ハワード・スミス・ランディス  
アメリカ合衆国05469、バーモント州 ア  
ンダーヒル、アールアール2、ボックス  
1475